

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-129003

(P2003-129003A)

(43) 公開日 平成15年5月8日 (2003.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 9 D 201/02		C 0 9 D 201/02	4 J 0 3 8
5/44		5/44	B
133/14		133/14	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2001-324014(P2001-324014)	(71) 出願人	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22) 出願日	平成13年10月22日 (2001. 10. 22)	(72) 発明者	平野 浩司 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	溝口 佳孝 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	青木 健二 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 艶消し型アニオン電着塗料

(57) 【要約】

【課題】 耐候性、及び塗料の安定性に優れた艶消し型アニオン電着塗料を見出すこと。

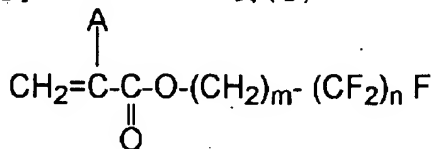
【解決手段】 フッ素含有不飽和モノマー (a)、アルコキシシリル基含有不飽和モノマー (b)、水酸基含有不飽和モノマー (c)、カルボキシル基含有不飽和モノマー (d)、及びその他の不飽和モノマー (e) をラジカル共重合してなるビニル共重合体樹脂 (A)、及び水酸基と反応する官能基を有する架橋剤 (B) を含有する艶消し型アニオン電着塗料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素含有不飽和モノマー（a）、アルコキシシリル基含有不飽和モノマー（b）、水酸基含有不飽和モノマー（c）、カルボキシル基含有不飽和モノマー（d）、及びその他の不飽和モノマー（e）をラジカル共重合してなるビニル共重合体樹脂（A）、及び水酸基と反応する官能基を有する架橋剤（B）を含有する艶消し型アニオン電着塗料。

【請求項2】 フッ素含有不飽和モノマー（a）が、以下の式（1）で表される請求項1に記載の艶消し型アニオン電着塗料。

【化1】 式（1）



（式中、Aは水素またはメチル基、mは0～4の整数、nは1～12の整数を表す）

【請求項3】 フッ素含有不飽和モノマー（a）が、2-パーフルオロオクチルメタクリレート、又はトリフルオロエチルメタクリレートである請求項1に記載の艶消し型アニオン電着塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐候性、及び塗料安定性に優れた艶消し型アニオン電着塗料に関する。

【0002】

【従来技術及びその課題】 従来、アルミニウムは鉄鋼などに比べて高温における加工性が良いので、熱間押し出しにより種々の断面形状を持つ型材を比較的容易に得ることができる。また、アルミニウムは軽量で加工性が容易であることや耐食性に優れるといった、本来のアルミニウムの優れた性質を利用して、特に建材関係の材料として多く使用されるようになってきている。アルミニウム自体は耐塩水性等の腐食物質に対しては腐食され難いが、耐アルカリ性（モルタル等）に対して容易に腐食するため、通常、アルミニウムを陽極酸化処理した後、アニオン電着塗料等により被覆されているのが一般的である。

【0003】このようなアルミニウム材用の電着塗料組成物として、アルコキシシリル基を側鎖に有する樹脂とSP値の異なる樹脂を組み合わせることによって艶消しアニオン電着塗料の発明として特開平10-46065号公報がある。さらにアルコキシシリル基を側鎖に有する樹脂とモノマー成分としてベンゾトリアゾール基を有するアクリルモノマー（UVAモノマー）、及び／又はヒンダードアミノ基を有するアクリルモノマーを必須モノマー成分（HALSモノマー）として含有する樹脂を用いることによって耐候性が良好な艶消し型アニオン電

着塗料に関する発明として、2001-64568号公報に記載されるものが公知である。またこれらの発明は、さらなる耐候性の向上のために、UVAモノマーやHALSモノマーの添加量を増やすと塗料安定性を損なうことがある。

【0004】また2種類の樹脂を組み合わせているため、例えば、塗装物品の塗装頻度が極端に少ない場合（低速タンオーバーの塗装ラインと称されることもある。）長期間に渡って槽内、配管、フィルターなどを循環することから、電着槽内の壁面に塗料の凝集したものが付着したり、塗料凝集物の清掃の手間やフィルターが詰ることから、その度毎にケーシングを開けてフィルターを交換しなければならなかった。このことから、ユーザーから高耐候性で塗料安定性が良好である艶消し型アニオン電着塗料が求められていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記した問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、フッ素含有不飽和モノマー（a）、アルコキシシリル基含有不飽和モノマー（b）、水酸基含有不飽和モノマー（c）、カルボキシル基含有不飽和モノマー（d）、その他の不飽和モノマー（e）を共重合してなるビニル共重合体樹脂（A）、及び架橋剤（B）を含有することによって耐候性、塗料安定性が良好な艶消し型アニオン電着塗料を得ることができ、本発明を完成するに至った。

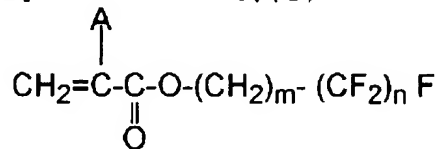
【0006】即ち、本発明は、

1. フッ素含有不飽和モノマー（a）、アルコキシシリル基含有不飽和モノマー（b）、水酸基含有不飽和モノマー（c）、カルボキシル基含有不飽和モノマー（d）、及びその他の不飽和モノマー（e）をラジカル共重合してなるビニル共重合体樹脂（A）、及び水酸基と反応する官能基を有する架橋剤（B）を含有する艶消し型アニオン電着塗料。

2. フッ素含有不飽和モノマー（a）が、以下の式（1）で表される1項に記載の艶消し型アニオン電着塗料、

【0007】

【化2】 式（1）



（式中、Aは水素またはメチル基、mは0～4の整数、nは1～12の整数を表す）

3. フッ素含有不飽和モノマー（a）が、2-パーフルオロオクチルメタクリレート、又はトリフルオロエチルメタクリレートである1項に記載の艶消し型アニオン電着塗料、に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明について詳細に説明する。

【0009】ビニル共重合体樹脂(A)

ビニル共重合体樹脂(A)は、フッ素含有不飽和モノマー(a)、アルコキシシリル基含有不飽和モノマー(b)、水酸基含有不飽和モノマー(c)、カルボキシル基含有不飽和モノマー(d)、その他の不飽和モノマー(e)をラジカル共重合してなる樹脂である。

【0010】フッ素含有不飽和モノマー(a)としては、パーフルオロブチルエチルアクリレート、パーフルオロイソノニルエチルアクリレート、2-パーフルオロオクチルエチルアクリレート、パーフルオロブチルエチルメタアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、パーフルオロイソノニルエチルメタアクリレート、パーフルオロオクチルエチルメタアクリレートなどが挙げられ、具体的な市販品としてはFAMAC、FAMAC-M(以上、日本メクトロン社製、商品名、2-パーフルオロアルキルメタクリレート)、ライトエステルM-3F(共栄社化学社製、商品名、トリフルオロエチルメタクリレート)がある。

【0011】アルコキシシリル基含有不飽和モノマー(b)としては、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0012】水酸基含有不飽和モノマー(c)としては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチルビニルエーテル、(メタ)アリルアルコール、及び上記した水酸基含有ビニル系モノマー類と β -プロピオラクトン、ジメチルプロピオラクトン、ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -カプリラクトン、 γ -ラウロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 δ -カプロラクトン等のラクトン類化合物との反応物等、商品名としては、ブラクセルFM1(ダイセル化学社製、商品名、カプロラクトン変性(メタ)アクリル酸ヒドロキシエステル類)、ブラクセルFM2(同左)、ブラクセルFM3(同左)、ブラクセルFA-1(同左)、ブラクセルFA2(同左)、ブラクセルFA3(同左)等。

【0013】カルボキシル基含有不飽和モノマー(d)としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ブラクセルFM1A(以下、ダイセル化学社製、カプロラクトン変性カル

ボキシル基含有(メタ)アクリルモノマー、商品名)、ブラクセルFM4A、ブラクセルFM10Aが挙げられる。

【0014】その他の不飽和モノマー(e)として、具体的には、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ペンチルアクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレートおよびラウリルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸の炭素数1~24のモノアルコール類とのモノエステル類、グリシジルアクリレートおよびグリシジル基を含有するラジカル重合性不飽和単量体、アクリロニトリル、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミドおよびジメチルアミノエチルメタクリレートなどの含窒素ラジカル重合性不飽和単量体、スチレン、フェニルエチル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、塩化ビニル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとカプロラクトンとの付加生成物、(例えば、ダイセル化学工業株式会社製の商品名として、ブラクセルFA、ブラクセルFM2、ブラクセルFM3等のFMシリーズ)などが挙げられ。これらは単独、もしくは2種以上の組み合わせで使用することができる。他にアリルメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート等の架橋性不飽和モノマーと重合化合物等が挙げられる。

【0015】これらの不飽和モノマーの配合割合は、ビニル共重合体樹脂(A)を構成するモノマーの固形分合計に対して、含フッ素不飽和モノマー(a)は0.1~20重量%の範囲、アルコキシシリル基不飽和含有モノマー(b)が0.1~20重量%の範囲、水酸基含有不飽和モノマー(c)が5~25重量部の範囲、カルボキシル基含有不飽和モノマー(d)が5~25重量部、その他の不飽和モノマー(e)が50~80重量%の範囲が好ましい。

【0016】上記モノマーを用いてラジカル共重合反応によりアクリル樹脂を合成する方法としては、従来から公知の、溶液重合方法、塊状重合、乳化重合、懸濁重合などが挙げられる。

【0017】架橋剤(B)

架橋剤(B)としては、例えばメラミン樹脂のメチロール基の一部もしくは全部がメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクチルアルコール2-エチルヘキシルアルコール等の1種もしくは2種以上の1価アルコールで変性されたものを使用することができる。

【0018】メラミン樹脂は1核体~多(約2~5)核体のものが50重量%以上を占めるものが好ましい。ま

た、メラミン樹脂中にはイミノ基、メチロール基等のその他の官能基を含んでも良い。また、本発明品を配合するアニオン熱硬化性電着塗料としては、 C_3 以上の1価アルコール、特に $C_4 \sim C_{18}$ の1価アルコールで変性されたエーテル基がトリアジン環1核当たり平均約2.0個以上、特に2.0～5.0個含有することが好ましい。

【0019】また、架橋剤(B)にはブロックポリイソシアネートを用いることができ、例えばイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の「脂肪族や脂環族のポリイソシアネート化合物にε-カプロラクトン等のラクトン類やメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール等のアルコール類やメチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム等のオキシム類でブロック化したものを使用することができる。

【0020】ビニル共重合体樹脂(A)、架橋剤(B)の配合比率としては、前者/後者=60/40～85/15の範囲が好ましく、ビニル共重合体樹脂(A)と架橋剤(B)の合計100重量部に対して、架橋剤(B)の配合が40重量部を越えると塗料の安定性を損ない、また15重量部未満では硬化性が不十分である。以上、ビニル共重合体樹脂(A)、架橋剤(B)からなる樹脂は、塩基性化合物を添加し中和することによって水分散することによって水性エマルジョンを製造することができる。

【0021】そのような塩基性化合物としては、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、モノエタノールアミン、ネオペンタノールアミン、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノールなどの第1級モノアミン；ジエチルアミジエタノールアミン、ジ-n-又はジ-isopropanolアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンなどの第2級モノアミン；ジメチルエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノールなどの第3級モノアミン；ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミンなどのポリアミントリエチルアミンなどのうちから、1個又は2個以上併用して選ばれるアミン系中和剤などがある。脱イオン水を加え、デスパーなどで攪拌しながら水分散し水性のエマルジョンを作成する。

【0022】ここで本発明の艶消しアニオン電着塗料には、必要に応じて顔料、染料、硬化触媒、流動調整剤、紫外線吸収剤等を配合することができる。艶消しアニオン電着塗料の製造方法としては、ビニル共重合体樹脂(A)のカルボキシル基に対して0.3～0.5当量になるように上記中和剤(例えば、ジエチルアミン、トリエチルアミン等)、架橋剤(B)を配合し、水分散を行

った後、脱イオン水を加えて固形分5重量%～20重量%の艶消し型アニオン電着塗料を得ることができる。

【0023】該艶消しアニオン電着塗料を使用して塗膜を形成するには、上記で得られた艶消しアニオン電着塗料を浴(槽の中に入れ)とし、この浴中に該アルミニウム材を浸漬した後、乾燥膜厚が約5～30μmになるようにアニオン電着塗装を行い、水洗を行わず(ノンリンス)、又は水洗(リンス)を行い、次いで室温でセッティングした後、焼付け(例えば、約160～200℃で約20～40分間)により塗膜を形成することができる。

【0024】

【発明の効果】 フッ素含有不飽和モノマー(a)、アルコキシシリル基含有不飽和モノマー(b)、水酸基含有不飽和モノマー(c)、カルボキシル基含有不飽和モノマー(d)、及びその他の不飽和モノマーをラジカル共重合してなるビニル共重合体樹脂(A)と架橋剤(B)からなる艶消しアニオン電着塗料により、高耐候性でかつ塗料安定性、例えば、機械的なシェアのかかる塗装ライン、生産量が少なく新鮮な塗料の補給がない低速ターンオーバーの槽等においても仕上がりの維持や塗料の残さが少ない塗料を見出した。

【0025】このことの理由として、高耐候性はフッ素含有モノマーの効果によるもの大きい、基体樹脂としてビニル系共重合体樹脂が1種類であるためエマルジョン粒子自体の表面にフッ素が配向したこと。塗料安定性が向上したこととして、塗膜形成時に有効に耐候性の向上基体樹脂としてビニル共重合体樹脂(A)のみの1種類を用いたことにより、浴中でアミンなどの中和剤が低下した場合でも水性エマルジョンの水分散性が保たれたことが挙げられる。

【0026】

【実施例】 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。本発明はこれによって限定されるものではない。尚、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

【0027】ビニル共重合体樹脂No. 1の製造例

反応容器中にイソプロピルアルコール 80gを仕込み80℃に保持した中へ以下のモノマー、及びアゾビスイソブチロニトリル 1gを配合した。

「モノマー配合」

FAMAC (注1)	10g
KBM-503 (注2)	1g
2-ヒドロキシエチルアクリレート	12g
アクリル酸	7g
スチレン	10g
ブチルアクリレート	10g
メチルメタアクリレート	30g
エチルアクリレート	20g

さらに80℃で1時間保持して反応を行い、アゾビスイソブチロニトリル 3gを追加した後、固形分の調整を

有機溶剤にて行い固形分55重量%のビニル共重合体樹脂No. 1を製造した。該ビニル共重合体樹脂No.

1は、酸価55mg KOH/g、水酸基価58mg KOH/g、重量平均分子量約20,000であった。

(注1) FAMAC: 日本メクトロン社製、商品名、2-パーフルオロオクチルメタクリレート

(注2) KBM-503: 信越化学社製、商品名、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン。

【0028】ビニル共重合体樹脂No. 2~No. 4の製造例

* 10

表1 ビニル系共重合樹脂(A)のモノマー配合

	No.1	No.2	No.3	No.4	
FAMAC (注1)	10	15	-	10	フッ素含有不飽和モノマー(a)
KBM-503 (注2)	1	1	1	-	アルコキシ基含有不飽和モノマー(b)
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	12	12	12	12	水酸基含有不飽和モノマー(c)
アクリル酸	7	7	7	7	カルボキシル基含有不飽和モノマー(d)
スチレン	10	10	10	10	その他の不飽和モノマー(e)
ブチルアクリレート	10	10	10	10	
メチルメタクリレート	30	30	30	30	
エチルアクリレート	20	15	30	21	
固形分合計100g	100	100	100	100	
ビニル共重合体樹脂の特性	No.1	No.2	No.3	No.4	
酸価 (mgKOH/g)	55	55	55	55	
水酸基価 (mgKOH/g)	58	58	58	58	
重量平均分子量	20000	21000	20000	20000	

ビニル共重合体樹脂No. 5の製造例

反応容器中にイソプロピルアルコール100g、 n -ブチルアルコール150gを仕込み、85℃に保持した中へ、ブチルアクリレート75g、ブチルメタクリレート125g、2-エチルヘキシルメタクリレート60g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート115g、RUV A-93 (大塚化学社製、商品名、紫外線吸収剤) 75g、FA-711MM (日立化成社製、商品名、1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジール基含有メタクリル酸エステル) 50g、アゾビスジメチルバレロニトリル5g、ブチルセロソルブ75gを3時間かけて滴下した。30分間熟成した後、アゾビスジメチルバレロニトリル5g、ブチルセロソルブ40gを30分間かけて滴下し、更に1時間熟成した後、有機溶剤により固形分を調整し固形分55重量%のビニル共重合体樹脂No. 5を製造した。該共重合体は酸価50mg KOH/g、水酸基価100KOHmg/g、重量平均分子量約20,000であった。

【0030】実施例1

上記、55%のビニル共重合体樹脂No. 1 127.3g (固形分70g) のカルボキシル基に対して0.4※

* 実施例1と同様にして、反応容器中にイソプロピルアルコールを80gを仕込み80℃に保持した中へ、表1のようなモノマーの配合内容、及びアゾビスイソブチロニトリル1g加えた。さらに80℃で1時間保持して反応を行い、アゾビスイソブチロニトリル 3gを追加した後、固形分の調整を有機溶剤にて行い固形分55重量%のビニル共重合体樹脂No. 2~No. 4を得た。

【0029】

【表1】

※当量のトリエチルアミンを配合した後、次いで、ニカラックMX-600 (三和ケミカル株式会社製、商品名、メラミン樹脂) 30g (固形分 30g) を配合して混合分散し、水性のエマルションを作成した。更に攪拌を行いながら脱イオン水で希釈して固形分が10重量%になるように徐々に滴下し、次いでPHが8.5になるようにトリエチルアミンで調整してアニオン電着塗料No. 1を製造した。陽極酸化アルミニウム材 (被膜厚約10 μ m、幅2cm×30cm) を用いて、アニオン電着塗料No. 1を膜厚10 μ mになるように電着塗装を行い、水洗後、180℃で30分間焼き付け、艶消しアルミニウム材No. 1を得た。

【0031】実施例2

表2の配合内容とする以外は、実施例1と同様の操作にて艶消しアルミニウム材No. 2を得た。

【0032】比較例1~3

表2の配合内容とする以外は、実施例1と同様の操作にて艶消しアルミニウム材No. 3~5を得た。

【0033】

【表2】

表2 アニオン電着塗料 配合内容

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
ビニル共重合体樹脂 No. 1	127.3 (70)				
ビニル共重合体樹脂 No. 2		127.3 (70)			
ビニル共重合体樹脂 No. 3			127.3 (70)		
ビニル共重合体樹脂 No. 4				127.3 (70)	
ビニル共重合体樹脂 No. 5					127.3 (70)
トリエチルアミン	0.4当量分	←	0.4当量分	←	←
ニカラックMX-600	30 (30)	30 (30)	30 (30)	30 (30)	30 (30)
トリエチルアミン	pH=8.5に調整		pH=8.5に調整		
脱イオン水	固形分 調整量		固形分 調整量		
10% アニオン電着塗料 (固形分)	1000 (100)	1000 (100)	1000 (100)	1000 (100)	1000 (100)

【0034】塗装方法及び試験結果

実施例及び比較例で得られたアニオン電着塗料(クリア)を浴として、このものに被塗物を2次電解処理(脱脂-エッチング-中和-陽極化成処理-封孔)を施した被膜厚さ約10 μ mの陽極酸化アルミニウム材(シルバー:大きさは150×70×0.5mm)を浸漬し、アニ*

* オン電着塗料(クリア系)が10 μ mになるように電着塗装を行い、水洗後、180℃-30分間焼き付けた。その試験内容及び試験結果を表3に示す。

【0035】

【表3】

表3 試験結果

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
艶消しアルミ材					
光沢 (注3)	12	12	11	60	13
塗料安定性 (注4)	○	○	○	○	△
塗膜平滑性 (注5)	○	○	○	○	△
促進耐候性 (注6)					
光沢保持率 (%)	91	94	73	69	81
外観	○	○	△	△	△

【0036】(注3) 光沢: JIS K-5400 7.6(1990)の60度鏡面光沢度に従い、塗膜の光沢の程度を入射角と受光角とがそれぞれ60度のときの反射率を測定して、鏡面光沢度の基準面の光沢度を100としたときの百分率で表す。

【0037】(注4) 塗料安定性: 塗料をステンレス製の開放容器に入れ、攪拌羽根のついたモーターにて30℃-14日間攪拌した後の残さを調べた。

○は、残渣が5mg/L以下で良好

△は、残渣が6~10mg/Lでやや不良

×は、11mg/L以上で不良。

30※【0038】(注5) 塗膜平滑性: 塗膜表面(ユズ肌、凹凸等)を目視で評価した。は良好、△はやや不良、×は不良を示す。

【0039】(注6) 促進耐候性(光沢保持率%): サンシャインウエザオメーター(スガ試験機)を用いた。光沢保持率=(2000時間経過後の塗膜鏡面反射率/試験前の塗膜鏡面反射率)×100塗膜鏡面反射率はJIS K-5400 60度鏡面反射率で測定した

(外観): ○は、問題なく良好

△は、白化が認められる

※40 ×は、ワレ、白化が塗面全体に見られる

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 CD071 CF051 CG141 CG161
CG171 CG201 CH031 CH041
CH081 CH121 CH171 CH251
CJ031 CJ061 CJ091 CJ101
CJ181 DA162 DB221 DG302
DL121 GA03 GA06 GA12
JB01 MA08 MA10 NA01 NA03
NA25 PB05 PC02

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-129003

(43)Date of publication of application : 08.05.2003

(51)Int.Cl.

C09D201/02
C09D 5/44
C09D133/14

(21)Application number : 2001-324014

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 22.10.2001

(72)Inventor : HIRANO KOJI

MIZOGUCHI YOSHITAKA
AOKI KENJI

(54) MATTE TYPE ANIONIC ELECTRODEPOSITION COATING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a matte type anionic electrodeposition coating material excellent in weather resistance and stability.

SOLUTION: This coating material contains a vinyl copolymer resin (A) which is obtained by subjecting to a radical polymerization a fluorine-containing unsaturated monomer (a), an alkoxysilyl group-containing unsaturated monomer (b), a hydroxyl group-containing unsaturated monomer (c), a carboxyl group-containing unsaturated monomer (d) and other unsaturated monomer (e), and a crosslinking agent (B) having a functional group reactive with the hydroxyl group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

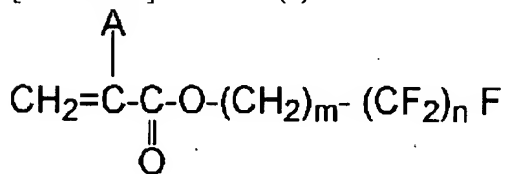
 CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the fluorine content partial saturation (monomer a) alkoxy silyl radical content -- the lusterless mold anion electrodeposition paint containing the cross linking agent (B) which has the vinyl copolymer resin (A) which comes to carry out radical copolymerization of the partial saturation (monomer b) hydroxyl-group content partial saturation (monomer c) carboxyl group content partial saturation monomer (d) and the other partial saturation monomers (e), and a hydroxyl group and the functional group which reacts.

[Claim 2] The lusterless mold anion electrodeposition paint according to claim 1 by which a fluorine content partial saturation monomer (a) is expressed with the following formulas (1).

[Formula 1] Formula (1)



(Among a formula, hydrogen or a methyl group, and m express the integer of 0-4, and, as for n, A expresses the integer of 1-12)

[Claim 3] The lusterless mold anion electrodeposition paint according to claim 1 whose fluorine content partial saturation monomer (a) is 2-perfluoro octyl methacrylate or trifluoroethylmethacrylate.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the lusterless mold anion electrodeposition paint excellent in weatherability and coating stability.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, since hot workability of aluminum is good compared with steel etc., the mold material which has various cross-section configurations by extrusion between heat can be obtained comparatively easily. Moreover, many aluminum is especially used increasingly as a building-materials-related ingredient using the property which was excellent in original aluminum to excel in things and corrosion resistance with workability for it to be lightweight and easy. Although it is hard to be corroded to corrosion matter, such as salt water resistance, since it corrodes easily to alkali resistance (mortar etc.), after aluminum itself carries out anodizing of the aluminum, being covered with the anion electrodeposition paint etc. is usually common [itself].

[0003] There is JP,10-46065,A as invention of a lusterless anion electrodeposition paint by combining the resin which has an alkoxy silyl radical in a side chain, and the resin with which SP values differ as such an electrodeposition paint constituent for aluminum material. That weatherability is indicated to be by the 2001 No. -64568 official report as invention about a good lusterless mold anion electrodeposition paint is well-known by using the resin which contains the acrylic monomer (UVA monomer) which has a benzotriazol radical as the resin which furthermore has an alkoxy silyl radical in a side chain, and a monomer component, and/or the acrylic monomer which has a hindered amino group as an indispensable monomer component (HALS monomer). Moreover, these invention may spoil coating stability, when the addition of a UVA monomer or a HALS monomer is increased for improvement in the further weatherability.

[0004] Since two kinds of resin is combined, for example, when the paint frequency of paint goods is extremely low (called paint Rhine of low-speed tongue over), it crosses to a long period of time. Moreover, the inside of a tub, Since what the coating condensed on the wall surface in an electrodeposited tub since it circulated through piping, a filter, etc. adhered or the time and effort and the filter of cleaning of a coating aggregate were got blocked, casing had to be opened for whenever [the / every] and filters had to be exchanged. From this, the user was asked for the lusterless mold anion electrodeposition paint with good coating stability with high weatherability.

[0005]

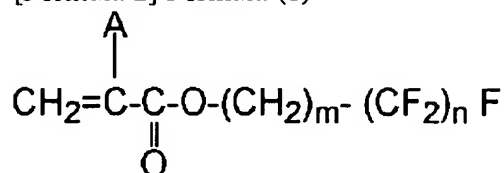
[Means for Solving the Problem] The result of having repeated research wholeheartedly in order that this invention person etc. might solve the above-mentioned trouble, The fluorine content partial saturation (monomer a) alkoxy silyl radical content partial saturation monomer (b), The hydroxyl-group content partial saturation (monomer c) carboxyl group content partial saturation monomer (d), By containing the vinyl copolymer resin (A) which comes to copolymerize other partial saturation monomers (e), and a cross linking

agent (B), weatherability and coating stability can obtain a good lusterless mold anion electrodeposition paint, and came to complete this invention.

[0006] namely, this invention -- 1. fluorine content partial saturation (monomer a) alkoxy silyl radical content -- the lusterless mold anion electrodeposition paint containing the cross linking agent (B) which has the vinyl copolymer resin (A) which comes to carry out radical copolymerization of the partial saturation (monomer b) hydroxyl-group content partial saturation (monomer c) carboxyl group content partial saturation monomer (d) and the other partial saturation monomers (e), and a hydroxyl group and the functional group which reacts.

2. Lusterless Mold Anion Electrodeposition Paint Given in 1st Term as which Fluorine Content Partial Saturation Monomer (a) is Expressed in the Following Formulas (1), [0007]

[Formula 2] Formula (1)



(Among a formula, hydrogen or a methyl group, and m express the integer of 0-4, and, as for n, A expresses the integer of 1-12)

3. A fluorine content partial saturation monomer (a) is related with a lusterless mold anion electrodeposition paint given in the 1st term which is 2-perfluoro octyl methacrylate or trifluoroethylmethacrylate.

[0008]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained to a detail.

[0009] vinyl copolymer (resin A) vinyl copolymer resin (A) -- the fluorine content partial saturation (monomer a) alkoxy silyl radical content -- it is resin which comes to carry out radical copolymerization of the partial saturation (monomer b) hydroxyl-group content partial saturation (monomer c) carboxyl group content partial saturation monomer (d) and the other partial saturation monomers (e).

[0010] As a fluorine content partial saturation monomer (a), perfluoro butyl ethyl acrylate, Perfluoroisononyl ethyl acrylate, 2-perfluoro octyl ethyl acrylate, Perfluoro butyl ethyl methacrylate, trifluoroethylmethacrylate, Perfluoroisononyl ethyl methacrylate, perfluoro octyl ethyl methacrylate, etc. are mentioned. As a concrete commercial item, there are FAMAC, FAMAC-M (above, the Nippon Mektron, Ltd. make, a trade name, 2-perfluoroalkyl methacrylate), and light ester M-3F (the Kyoeisha chemistry company make, a trade name, trifluoroethylmethacrylate).

[0011] As an alkoxy silyl radical content partial saturation monomer (b), gamma-acryloxypropyltrimethoxysilane, gamma-metaacryloxypropylmethyldimethoxysilane, gamma-acryloxypropylmethyldimethoxysilane, gamma-meta-acryloxypropyltrimethoxysilane, gamma-acryloxypropylmethyldimethoxysilane, gamma-metaacryloxypropylmethyldimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0012] As a hydroxyl-group content partial saturation monomer (c), for example Hydroxyethyl (meta) acrylate, Hydroxypropyl (meta) acrylate, hydroxy butyl (meta) ARIRE-TO, Ethylene glycol monochrome (meta) acrylate, propylene glycol (Pori) monochrome (meta) acrylate, (Pori) Hydroxy butyl vinyl ether, allyl alcohol (meta), and the above-mentioned hydroxyl-group content vinyl system monomers, beta propiolactone, Dimethyl propiolactone, a butyrolactone, gamma-valerolactone, As a trade name, a reactant with lactone compounds, such as gamma-caprolactone, gamma-KAPURIRO lactone, gamma-RAURIRO lactone, epsilon-caprolactone, and delta-caprolactone, etc. The plaque cel FM 1 (die cel chemistry company make, a trade name, and caprolactone denaturation (meta) acrylic-acid hydroxy ester), the plaque cel FM 2 (this left), the plaque cel FM 3 (this left), plaque cel FA-1 (this left), the plaque cel FA 2 (this left), the plaque cel FA 3 (this left), etc.

[0013] As a carboxyl group content partial saturation monomer (d), acrylic-acid (meta), crotonic-acid, itaconic-acid, maleic-acid, fumaric-acid, and plaque cel FM1A (following and die cel chemistry company make, a caprolactone denaturation carboxyl group content (meta) acrylic monomer, trade name), plaque cel FM4A, and plaque cel FM10A are mentioned, for example.

[0014] As other partial saturation monomers (e), specifically Methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, Ethyl methacrylate, propylacrylate, propyl methacrylate, Butyl acrylate, butyl methacrylate, pentyl acrylate, Pentyl methacrylate, hexyl acrylate, hexyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, The monoester of the monoalcohol of the carbon numbers 1-24 of acrylic acids, such as laurylacrylate and lauryl methacrylate, or a methacrylic acid The radical polymerization nature partial saturation monomer containing glycidyl acrylate and a glycidyl group, Acrylonitrile, acrylamide, N-methylacrylamide, N-methylol acrylamide, Nitrogen-containing radical polymerization nature partial saturation monomers, such as N-butoxy methylacrylamide and dimethylaminoethyl methacrylate, Styrene, phenylethyl (meta) acrylate, vinyl acetate, a vinyl chloride, the addition product of 2-hydroxyethyl (meta) acrylate and a caprolactone (for example, as a trade name by Daicel Chemical Industries, Ltd.), FM series of the plaque cel FA, the plaque cel FM 2, and plaque cel FM3 grade etc. is mentioned. These can be used in independence or two or more sorts of combination. A cross-linking partial saturation monomer, polymerization ghosts, etc., such as allyl compound methacrylate and 1,6-hexanediol diacrylate, are mentioned to others.

[0015] As opposed to the solid content sum total of a monomer with which the blending ratio of coal of these partial saturation monomers constitutes vinyl copolymer resin (A) 0.1 - 20% of the weight of the range and an alkoxy silyl radical partial saturation content monomer (b) a fluorine-containing partial saturation monomer (a) 0.1 - 20% of the weight of the range, The range of 5 - 25 weight section and a carboxyl group content partial saturation monomer (d) have [a hydroxyl-group content partial saturation monomer (c) / 5 - 25 weight section and other partial saturation monomers (e)] 50 - 80% of the weight of the desirable range.

[0016] As an approach of compounding acrylic resin by the radical copolymerization reaction using the above-mentioned monomer, the well-known solution polymerization approach, a bulk polymerization, an emulsion polymerization, a suspension polymerization, etc. are mentioned from the former.

[0017] As a cross linking agent (B) cross linking agent (B), a part or all of a methylol radical of melamine resin can use what denaturalized by one sort or two sorts or more of monohydric alcohol, such as a methanol, ethanol, propanol, a butanol, and octyl ARUKO 2-ethylhexyl alcohol, for example.

[0018] That [melamine resin's] to which the thing of one nuclide - a ** (about 2-5) nuclide occupies 50 % of the weight or more is desirable. Moreover, in melamine resin, the functional group of others, such as an imino group and a methylol radical, may also be included. Moreover, it is desirable that the ether group which denaturalized by three or more C monohydric alcohol, especially the monohydric alcohol of C4-C18 contains 2.0-5.0 pieces especially about 2.0 or more averages per triazine ring 1 nucleus as an anion thermosetting electrodeposition paint which blends this invention article.

[0019] Moreover, what could use block poly isocyanate for the cross linking agent (B), for example, was blocked by oximes, such as alcohols, such as lactone, such as epsilon-caprolactone, a methanol, ethanol, propanol, a butanol, and a pentanol, and methylethyl ketoxime, methyl isobutyl ketoxime, to the poly isocyanate compound of "aliphatic series, such as isophorone diisocyanate and hexamethylene di-isocyanate, or an alicycle group can be used.

[0020] As vinyl copolymer resin (A) and a rate of a compounding ratio of a cross linking agent (B), the range of the former / latter = 60 / 40 - 85 / 15 is desirable, if combination of a cross linking agent (B) exceeds 40 weight sections to a total of 100 weight sections of vinyl copolymer resin (A) and a cross linking agent (B), the stability of a coating is spoiled and the hardenability of under 15 weight sections is inadequate. As mentioned above, vinyl copolymer resin (A) and the resin which consists of a cross linking agent (B) can manufacture an aquosity emulsion by carrying out moisture powder by adding a basic compound and

neutralizing.

[0021] As such a basic compound, ethylamine, propylamine, A butylamine, benzylamine, monoethanolamine, a neo pentanol amine, The 1st class monoamines, such as 2-amino propanol and 3-amino propanol; Diethyl friend diethanolamine, G n- or G iso-propanolamine, N-methylethanol amine, The 2nd class monoamines, such as N-ethyl ethanolamine; Dimethylethanolamine, A trimethylamine, triethylamine, a triisopropyl amine, methyldiethanolamine, The 3rd class monoamines, such as dimethylamino ethanol; Diethylenetriamine, There is one piece or an amine system neutralizer which uses two or more pieces together and is chosen among polyamine triethylamines, such as hydroxyethylamino ethylamine, ethylamino ethylamine, and methylamino propylamine, etc. from from. Deionized water is added, and the emulsion of moisture handbill aquosity is created, stirring by DESUPA etc.

[0022] A pigment, a color, a curing catalyst, a flow regulator, an ultraviolet ray absorbent, etc. can be blended with the lusterless anion electrodeposition paint of this invention here if needed. After blending the above-mentioned neutralizers (for example, diethylamine, triethylamine, etc.) and a cross linking agent (B) so that it may become 0.3-0.5Eq to the carboxyl group of vinyl copolymer resin (A) as the manufacture approach of a lusterless anion electrodeposition paint, and performing moisture powder, deionized water can be added and the lusterless mold anion electrodeposition paint of 5 % of the weight - 20 % of the weight of solid content can be obtained.

[0023] In order to form a paint film using this lusterless anion electrodeposition paint The lusterless anion electrodeposition paint obtained above is made into a bath (being able to enter into a tub). After this aluminum material is immersed during this bath, anion electropainting is performed so that desiccation thickness may be set to about 5-30 micrometers. after SETTENGU [not rinsing (non rinse), or rinsing (rinse) and / a room temperature] subsequently -- baking (for example, about 160-200 degrees C for about 20 - 40 minutes) -- a paint film can be formed.

[0024]

[Effect of the Invention] The fluorine content partial saturation (monomer a) alkoxy silyl radical content partial saturation monomer (b), With the lusterless anion electrodeposition paint which consists of vinyl copolymer resin (A) which comes to carry out radical copolymerization of the hydroxyl-group content partial saturation (monomer c) carboxyl group content partial saturation monomer (d) and the other partial saturation monomers, and a cross linking agent (B) It was finished also in the tub of the low-speed turnover which is high weatherability and does not have supply of a coating with them etc., and sexual maintenance and the residue of a coating found out few coatings. [there are few paint Rhine and the volumes which coating stability, for example, a mechanical share, requires, and fresh]

[0025] As a reason of this, high weatherability is that the fluorine carried out orientation to the front face of the emulsion particle itself since the number of vinyl system copolymer resin was one as base resin although what is depended on the effectiveness of a fluorine content monomer was large. By having used one kind of vinyl copolymer resin (A) as weatherproof improvement base resin effectively at the time of paint film formation as coating stability having improved, even when neutralizers, such as an amine, fall in a bath, it is mentioned that water-dispersion [of an aquosity emulsion] was maintained.

[0026]

[Example] Hereafter, an example is given and this invention is further explained to a detail. This invention is not limited by this. In addition, the "weight section" and "% of the weight" are shown the "section" and "%."

[0027] Vinyl copolymer resin No.1 It is isopropyl alcohol in the example reaction container of manufacture. They are the following monomers and azobisisobutyronitril to the inside which taught 80g and was held at 80 degrees C. 1g was blended.

"Monomer combination"

FAMAC (notes 1) 10gKBM-503 (notes 2) 1g 2-hydroxyethyl acrylate 12g acrylic acid 7g styrene 10g butyl acrylate 10g methylmetaacrylate 30g ethyl acrylate After reacting by holding at 20g 80 more degrees C for 1

hour and adding azobisisobutyronitril 3g, an organic solvent performs adjustment of solid content, and it is vinyl copolymer resin No.1 of 55 % of the weight of solid content. It manufactured. this -- vinyl copolymer resin No.1 was acid-number 55 mgKOH/g, hydroxyl value 58 mgKOH/g, and weight average molecular weight 20,000 [about].

(notes 1) FAMAC:Nippon Mektron, Ltd. make, a trade name, 2-perfluoro octyl methacrylate (notes 2) KBM-503 : the Shin-etsu chemistry company make, a trade name, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane. [0028] the inside which taught 80g for isopropyl alcohol into the reaction container, and was held at 80 degrees C like the example example 1 of manufacture of vinyl copolymer resin No.2-No.4 -- contents [as shown in Table 1 / of a monomer] of combination, and azobisisobutyronitril 1g -- it added. It reacts by holding at 80 more degrees C for 1 hour, and is azobisisobutyronitril. After adding 3g, the organic solvent performed adjustment of solid content and vinyl copolymer resin No.2-No.4 of 55 % of the weight of solid content were obtained.

[0029]

[Table 1]

表1 ビニル系共重合樹脂(A)のモノマー配合

	No.1	No.2	No.3	No.4	
FAMAC (注1)	10	15	-	10	フッ素含有不飽和モノマー (a)
KBM-503 (注2)	1	1	1	-	アルコキシル基含有不飽和モノマー (b)
2-ヒドロキシエチルアクリレート	12	12	12	12	水酸基含有不飽和モノマー (c)
アクリル酸	7	7	7	7	カルボキシル基含有不飽和モノマー (d)
スチレン	10	10	10	10	その他の不飽和モノマー (e)
ブチルアクリレート	10	10	10	10	
メチルメタクリレート	30	30	30	30	
エチルアクリレート	20	15	30	21	
固形分合計100g	100	100	100	100	
ビニル共重合体樹脂の特数	No.1	No.2	No.3	No.4	
酸価 (mgKOH/g)	55	55	55	55	
水酸基価 (mgKOH/g)	58	58	58	58	
重量平均分子量	20000	21000	20000	20000	

In the example reaction container of manufacture of vinyl copolymer resin No.5, isopropyl alcohol 100g, To the inside which taught n-butyl alcohol 150g and was held at 85 degrees C, butyl acrylate 75g, Butyl methacrylate 125g, 2-ethylhexyl methacrylate 60g, 2-hydroxyethyl methacrylate 115g and RUVA-93 (the Otsuka chemistry company make --) A trade name, 75g of ultraviolet ray absorbents, FA-711MM(Hitachi Chemical Co., Ltd. make, trade name, 1, 2, 2 and 6, and 6-pentamethyl PIPERIJIRU radical content methacrylic ester)50g, azobis dimethylvaleronitrile 5g, and butyl-cellosolve 75g were dropped over 3 hours. After having been dropped having butyl-cellosolve 40 bet [azobis dimethylvaleronitrile 5g and] it for 30 minutes after riping for 30 minutes, and riping for further 1 hour, the organic solvent adjusted solid content and vinyl copolymer resin No.5 of 55 % of the weight of solid content were manufactured. These copolymers were acid-number 50 mgKOH/g, hydroxyl value 100 KOHmg/g, and weight average molecular weight 20,000 [about].

[0030] After blending 0.4Eq triethylamine to the example 1 above and 55% of carboxyl group of vinyl copolymer resin No.1 127.3g (70g of solid content), subsequently, NIKARAKKU MX-600 (made in [Sanwa Chemical, Inc.], trade name, melamine resin) 30g (solid content 30g) was blended, mixed distribution was carried out, and the water emulsion was created. Furthermore, stirring, it was gradually dropped so that it might dilute with deionized water and solid content might become 10% of the weight, and it adjusted by triethylamine and anion electrodeposition paint No.1 was manufactured so that PH might become subsequently to 8.5. it becomes 10 micrometers of thickness about anion electrodeposition paint No.1 using anodic oxidation aluminum material (about 10 micrometers of coat thickness, width-of-face 2cmx30cm) -- as -- electropainting -- carrying out -- after rinsing and 180 degrees C -- for 30 minutes -- it can be burned --

lusterless aluminum material -- No.1 was obtained.

[0031] the actuation as an example 1 that it is the same except considering as the contents of combination of example 2 table 2 -- lusterless aluminum material -- No.2 were obtained.

[0032] the actuation as an example 1 that it is the same except considering as the contents of combination of one to example of comparison 3 table 2 -- lusterless aluminum material -- No.3-5 were obtained.

[0033]

[Table 2]

表2 アニオン電着塗料 配合内容

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
ビニル共重合体樹脂 No.1	127.3 (70)				
ビニル共重合体樹脂 No.2		127.3 (70)			
ビニル共重合体樹脂 No.3			127.3 (70)		
ビニル共重合体樹脂 No.4				127.3 (70)	
ビニル共重合体樹脂 No.5					127.3 (70)
トリエチルアミン	0.4当量分	←	0.4当量分	←	←
ニカラックMX-600	30 (30)	30 (30)	30 (30)	30 (30)	30 (30)
トリエチルアミン	pH=8.5に調整		pH=8.5に調整		
脱イオン水	固形分 調整量		固形分 調整量		
10% アニオン電着塗料 (固形分)	1000 (100)	1000 (100)	1000 (100)	1000 (100)	1000 (100)

[0034] The anion electrodeposition paint (clear) obtained in the method of application, the test-result example, and the example of a comparison is made into a bath. The anode plate aluminum oxide material (silver: magnitude 150x70x0.5mm) of about 10 micrometers of coating thickness which performed secondary electrolysis processing (cleaning-etching-neutralization-anode plate chemical conversion-sealing) for the coated object to this thing is immersed. Electropainting was performed so that an anion electrodeposition paint (clear system) might be set to 10 micrometers, and 180 degrees C was able to be burned for -30 minutes after rinsing. The contents of a trial and test result are shown in Table 3.

[0035]

[Table 3]

表3 試験結果

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
艶消しアルミ材					
光沢 (注3)	12	12	11	60	13
塗料安定性 (注4)	○	○	○	○	△
塗膜平滑性 (注5)	○	○	○	○	△
促進耐候性 (注6)	光沢保持率 (%)	91	94	73	69
	外観	○	○	△	△

[0036] (notes 3) Gloss : JIS K-5400 According to the 60-degree specular gloss of 7.6 (1990), a reflection factor in case an incident angle and a light-receiving angle are 60 degrees about extent of the gloss of a paint film, respectively is measured, and it expresses with the percentage when setting the glossiness of the datum level of specular gloss to 100.

[0037] (notes 4) Coating stability : the coating was paid to the open container made from stainless steel, and the residue after stirring 30 degrees C for -14 days by the motor which the impeller attached was investigated.

O At 5 or less mg/L, in 6 - 10 mg/L, a little, residue is 11 or more mg/L and residue is [fitness ** / defect x] a defect.

[0038] (notes 5) Paint film smooth nature : viewing estimated paint film front faces (yuzu citron skin, irregularity, etc.). A ** good and ** show a defect and x shows a defect a little.

[0039] (notes 6) Accelerated-weathering nature (gloss retention %) : the sunshine weatherometer (Suga Test Instruments) was used. Gloss retention = (paint film mirror reflectivity before the paint film mirror reflectivity / trial after 2000-hour progress) as for x in which, as for :(appearance) O which x100 paint-film mirror reflectivity is JIS K-5400 60-degree mirror reflectivity, and was measured, milkiness is accepted satisfactory, as for fitness **, a crack and milkiness are seen in the whole painted surface.

[Translation done.]